

5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068167
 (43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.CI. H01M 10/40
 H01M 2/02
 H01M 4/02
 H01M 4/58
 H01M 6/18
 H01M 6/22

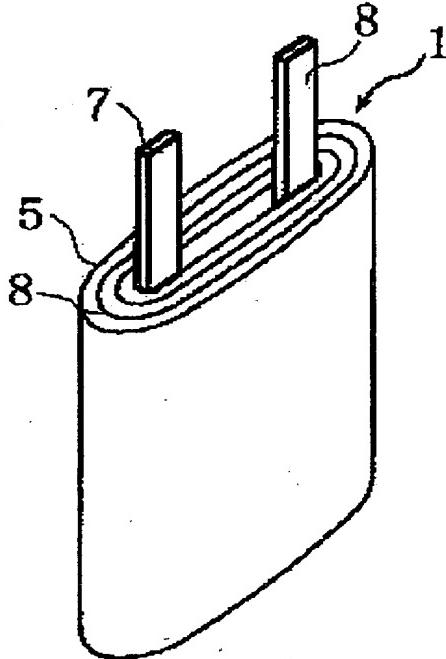
(21)Application number : 11-244308 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (22)Date of filing : 31.08.1999 (72)Inventor : TOTSUKA HIROFUMI
 YOSHIDA ICHIRO
 NAKANE IKURO
 FUKUOKA SATORU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To retard gas generation inside a battery even when the battery is stored at high temperature and enhance discharging characteristics at a room temperature and a low temperature.

SOLUTION: A power generating element composed of a positive electrode 5, a negative electrode 6, and an electrolyte is housed in an outer case, and the outer case deformable by slightly increase in inner pressure of the battery is used, and a gel-like polymer electrolyte prepared with a solid polymer, an electrolyte salt, and an electrolyte solution is used, and as an active material of the positive electrode 5, a lithium-containing composite oxide represented by $\text{LiCo}_{1-X}\text{Zr}_{X}\text{O}_2$ ($0 < X \leq 0.1$) is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-68167

(P2001-68167A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40

テマコード(参考)
Z 5 H 0 0 3

2/02
4/02
4/58

2/02
4/02
4/58

B 5 H 0 1 1
F 5 H 0 1 4
C 5 H 0 2 4
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-244308

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(22)出願日 平成11年8月31日(1999.8.31)

(72)発明者 戸塚 裕文

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 吉田 一朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

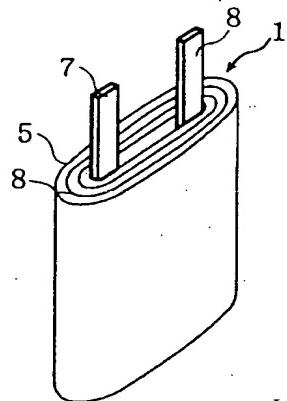
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 電池を高温で保存した場合等であっても電池内部でガスが発生するのを抑制しつつ、常温及び低温での放電特性の向上を図ることができる非水電解質電池の提供を目的とする。

【解決手段】 正極5と負極6と電解質とを備えた発電要素が、外装体3内に収納された非水電解質電池において、上記外装体3として僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体が用いられると共に、上記電解質として固体高分子と電解質塩と電解液とをゲル状にしたゲル状ポリマー電解質が用いられ、且つ、上記正極5の活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物が用いされることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と電解質とを備えた発電要素が、外装体内に収納された非水電解質電池において、上記外装体として僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体が用いられると共に、上記電解質として固体高分子と電解質塩と電解液とをゲル状にしたゲル状ポリマー電解質が用いられ、且つ、上記正極の活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物が用いられることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記ゲル状ポリマー電解質は、ポリエーテル系の固体高分子、ポリカーボネート系の固体高分子、ポリアクリロニトリル系の固体高分子、或いはこれらの高分子2種以上から成る共重合体若しくは架橋した高分子、又はフッソ系の固体高分子と、電解質塩と、電解液とを組み合わせてゲル状にした電解質から成る、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体として、アルミラミネート外装体を用いる、請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるXの値が、 $0.0001 \leq x \leq 0.05$ である、請求項1、2又は3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記電解質塩は、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で示されるイミド塩を含有する、請求項1、2、3又は4記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極と負極と非水電解質とを備えた発電要素が、外装体内に収納された非水電解質電池に関し、特に、外装体として、僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体が用いられた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、非水電解質電池の外装体としては、全てがステンレス等の金属から成るものが用いられていた。ところが、このような外装体を用いた電池では、金属製の外装体を厚くせざるをえず、しかもこれに伴い電池重量が増大する。この結果、電池の薄型化が困難になると共に、電池の重量が大きくなるという課題を有していた。

【0003】 そこで、本発明者らは、先に、アルミニウム等から成る金属層の両面に接着剤層を介して樹脂層が形成されたラミネート材を袋状にしてラミネート外装体を構成し、このラミネート外装体の収納空間に発電要素を収納するような薄型電池を提案した。このような構造の電池であれば、飛躍的に電池の薄型化、軽量化を達成できるという利点を有する。

【0004】 しかしながら、上記電池を充放電した場合或いは高温で保存した場合には、電解液や電解質塩が分

解する等の理由により、電池内部でガスが発生するため、上記ラミネート外装体のような僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体を用いた場合には、電池の膨れという問題が生じるという課題を有していた。

【0005】 また、特開平4-329267号公報、特開平5-13082号公報においては、チタン化合物をコバルト酸リチウムに固溶させたもの、特開平4-319260号公報ではコバルト酸リチウムにジルコニウムを固溶させたもの、特開平4-253162号公報ではコバルト酸リチウムに鉛、ビスマス、ホウ素を固溶させたものを正極活物質として用いることが、それぞれ開示されている。このようにコバルト酸リチウムを他金属元素で部分元素置換した正極活物質を用いた場合には、サイクル特性は改善できるものの、常温での放電容量が低下するという問題がある。加えて、ポリマー電池の実用化に向けて、サイクル特性が良好であることは勿論、低温での放電特性を向上させることが望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、電池を高温で保存した場合等であっても電池内部でガスが発生するのを抑制しつつ、常温及び低温での放電特性の向上を図ることができ非水電解質電池の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、正極と負極と電解質とを備えた発電要素が、外装体内に収納された非水電解質電池において、上記外装体として僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体が用いられると共に、上記電解質として固体高分子と電解質塩と電解液とをゲル状にしたゲル状ポリマー電解質が用いられ、且つ、上記正極の活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物が用いられることを特徴とする。

【0008】 上記構成の如く、正極の活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物を用いると、電解液や電解質塩が分解するのを抑制することができるので、電池内部でガスが発生するのを抑えられる。したがって、僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体を用いた場合であっても、電池の膨れが生じ難くなる。

【0009】 また、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、電解質にゲル状ポリマー電解質を用いた場合には、正極活物質と電解質との界面抵抗が大きいが、正極活物質として上記のリチウム含有複合酸化物を用いれば、正極活物質と電解質との界面抵抗を小さくすることができる。したがって、低温での放電容量の低下や作動電圧の降下を抑制できるので低温特性が向上する他、常温での放電容量も大きくなる。

【0010】 また、請求項2記載の発明は請求項1記載

の発明において、上記ゲル状ポリマー電解質は、ポリエーテル系の固体高分子、ポリカーボネート系の固体高分子、ポリアクリロニトリル系の固体高分子、或いはこれらの高分子2種以上から成る共重合体若しくは架橋した高分子、又はフッ素系の固体高分子と、電解質塩と、電解液とを組み合わせてゲル状にした電解質から成ることを特徴とする。

【0011】また、請求項3記載の発明は請求項1又は2記載の発明において、上記僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体として、アルミラミネート外装体を用いることを特徴とする。

【0012】また、請求項4記載の発明は請求項1、2又は3記載の発明において、上記 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるXの値が、 $0.0001 \leq X \leq 0.05$ であることを特徴とする。このような範囲に規制するのは、Xの値が0.0001未満であると、 Zr の量が少な過ぎるため、低温特性の向上とガス発生の抑制とが十分に発揮できない一方、Xの値が0.05を超えると、 Co 量が減少するため、放電容量が低下するという問題が生じるからである。

【0013】また、請求項5記載の発明は請求項1、2、3又は4記載の発明において、上記電解質塩は、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で示されるイミド塩を含有することを特徴とする。このようなイミド塩は酸性度が高い等の理由により、電解液や電解質塩が分解するのをより抑制することができるので、電池内部でガスが発生するのを一層抑えることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1～図4に基づいて、以下に説明する。図1は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池の正面図、図2は図1のA-A線矢視断面図、図3は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図、図4は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池に用いる発電要素の斜視図である。

【0015】図2に示すように、本発明の薄型電池は発電要素1を有しており、この発電要素1は収納空間2内に配置されている。この収納空間2は、図1に示すように、ラミネート外装体3の上下端と中央部とをそれぞれ封止部4a・4b・4cで封口することにより形成される。また、収納空間2には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で5:5の割合で混合された混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が1M(モル/リットル)の割合で溶解された電解液が注入されている。また、図4に示すように、上記発電要素1は、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ を主体とする正極5と、グラファイトを主体とする負極6と、これら両電極を離間するセバレータ(図4においては図示せず)とを偏平渦巻き状に巻回することにより作製される。

【0016】また、図3に示すように、上記ラミネート外装体3の具体的な構造は、アルミニウム層11(厚み: 30 μm)の両面に、各々、変性ポリプロピレンから成る接着剤層12・12(厚み: 5 μm)を介してポリプロピレンから成る樹脂層13・13(厚み: 30 μm)が接着される構造である。

【0017】更に、上記正極5はアルミニウムから成る正極集電タブ7に、また上記負極6は銅から成る負極集電タブ8にそれぞれ接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0018】ここで、上記構造の電池を、以下のようにして作製した。先ず、炭酸リチウムと、酸化コバルトと、酸化ジルコニウムとを、リチウムとコバルトとジルコニウムとのモル比が1:0.99:0.01の割合となるように混合して、850℃で12時間大気中で焼成することにより、正極活性物質としての $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ を作製した。次いで、この正極活性物質としての $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ と導電剤としてのアセチレンブラックとグラファイトと接着剤としてのポリフッ化ビニリデン(P.VdF)とを重量比で、90:2:3:5の割合で混合して正極合剤を作製した後、この正極合剤をアルミニウムから成る帯状の正極芯体の両面に塗着し、更に圧延、乾燥することにより、正極5を作製した。

【0019】これと並行して、負極活性物質としてのグラファイトと接着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で、90:10の割合で混合して負極合剤を作製した後、この負極合剤を銅から成る帯状の負極芯体の両面における全面に塗着し、更に乾燥、圧延することにより、負極6を作製した。次に、これら正負極5・6に、それぞれ正極集電タブ7と負極集電タブ8を取り付けた後、正負極5・6をセバレータを介して配置する。しかし、巻回用の薄板を用いて正負両極5・6及びセバレータを偏平渦巻状に巻回して、図4(図4においては、セバレータは省略している)に示すような発電要素1を作製した。

【0020】次いで、樹脂層(ポリプロピレン)/接着剤層/アルミニウム合金層/接着剤層/樹脂層(ポリプロピレン)の5層構造から成るシート状のラミネート材を用意した後、このラミネート材における端部近傍同士を重ね合わせ、更に、重ね合わせ部を溶着して、封止部4cを形成した。次に、この筒状のラミネート材の収納空間2内に発電要素1を挿入した。この際、筒状のラミネート材の一方の開口部から両集電タブ7・8が突出するように発電要素1を配置した。次いで、プレポリマーとしてのポリエチレングリコールジアクリレートと、重合開始剤としてのt-ヘキシリバーオキシピバレートと、電解液としてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で5:5の割合

で混合された混合溶媒に、電解質塩としての $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が 1M (モル／リットル) の割合で溶解されたものとを収納空間 2 内に注入した後、封止部 4 a・4 b を形成した。この際、溶着は高周波誘導溶着装置を用いて行った。その後、熱硬化させることにより、固体高分子と電解質塩と電解液とをゲル状にしたゲル状電解質を作製し、これにより非水電解質電池が作製される。

【0021】ここで、ラミネート外装体の樹脂層としては上記ボリプロピレンに限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等のポリビニリデン系高分子、ナイロン 6、ナイロン 6.6、ナイロン 7 等のポリアミド系高分子等が挙げられる。また、ラミネート外装体の構造としては、上記の 5 層構造に限定されるものではない。更に、外装体としては、ラミネート外装体に限定されるものではなく、僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体であれば、本発明を適用しうることは勿論である。

【0022】加えて、負極材料としては上記グラファイトの他、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維或いはこれらの焼成体等が好適に用いられる。

【0023】

【実施例】(実施例 1) 実施例 1 としては上記本発明の実施の形態に示す電池を用いた。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池 A 1 と称する。

【0024】(実施例 2～4) 電解液の電解質塩として、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ に代えて、それぞれ、 LiPF_6 、 LiBF_4 、又は LiClO_4 を用いる他は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池 A 2～A 4 と称する。

【0025】(比較例 1～4) 正極活物質として、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ に代えて、 LiCoO_2 を用いる他は、上記実施例 1～4 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それぞれ比較電池 X 1～X 4 と称する。

【0026】(比較例 5～8) 正極活物質として、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ に代えて、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ を用いる他は、上記実施例 1～4 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それ respective 比較電池 X 5～X 8 と称する。

【0027】(比較例 9～12) 正極活物質として、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ に代えて、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を用いる他は、上記実施例 1～4 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、それ respective 比較電池 X 9～X 12 と称する。

【0028】(実験 1) 上記本発明電池 A 1～A 4 及び比較電池 X 1～X 12 を、温度 80°C で 96 時間保存した後のガス発生量について調べたので、その結果を下記表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

電池の種類	正極活物質の種類	電解質塩の種類	ガス発生量 (ml)
本発明電池A 1	LiCo _{0.99} Zr _{0.01} O ₂	LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	2. 2
本発明電池A 2	"	LiPF ₆	3. 1
本発明電池A 3	"	LiBF ₄	3. 3
本発明電池A 4	"	LiClO ₄	4. 1
比較電池X 1	LiCoO ₂	LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	4. 2
比較電池X 2	"	LiPF ₆	4. 8
比較電池X 3	"	LiBF ₄	4. 9
比較電池X 4	"	LiClO ₄	5. 9
比較電池X 5	LiCo _{0.99} Sn _{0.01} O ₂	LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	4. 9
比較電池X 6	"	LiPF ₆	5. 2
比較電池X 7	"	LiBF ₄	5. 4
比較電池X 8	"	LiClO ₄	6. 4
比較電池X 9	LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	5. 5
比較電池X 10	"	LiPF ₆	5. 9
比較電池X 11	"	LiBF ₄	6. 1
比較電池X 12	"	LiClO ₄	6. 8

【0030】上記表1から明らかなように、同一の電解質塩を用いた場合〔例えば、電解質塩として、LiN(SO₂C₂F₅)₂を用いた場合〕、正極活物質としてLiCo_{0.99}Zr_{0.01}O₂を用いた本発明電池A 1は、正極活物質としてLiCoO₂、LiCo_{0.99}Sn_{0.01}O₂、又はLiCo_{0.99}Mg_{0.01}O₂を用いた比較電池X 1、X 5、X 9に比べて、ガス発生量が格段に減少していることが認められる。尚、電解質塩としてLiPF₆を用いた場合(本発明電池A 2と比較電池X 2、X 6、X 10とを比較した場合)、電解質塩としてLiBF₄を用いた場合(本発明電池A 3と比較電池X 3、X 7、X 11とを比較した場合)、電解質塩としてLiClO₄を用いた場合(本発明電池A 4と比較電池X 4、X 8、X 12とを比較した場合)にも、同様の結果となっていることが認められる。

【0031】尚、上記表1には示さないが、正極活物質であるLiCo_{0.99}Mo_{0.01}O₂(M:遷移金属元素)において、MをSi、Fe、Al、Mn、Ni、Cr、Znとした正極活物質についても同様の実験を行ったが、これらの場合にもガス発生量が大きいことが認められた。

【0032】また、正極活物質であるLiCo_{1-x}Zr_xO₂、LiCo_{1-x}Sn_xO₂、及びLiCo_{1-x}Mg_xO₂において、Xを0.0001、0.001、0.1とした場合について、上記と同様の実験を行ったところ、Xの値の如何に係わらず、正極活物質としてLi

iCo_{1-x}Zr_xO₂を用いた場合には、正極活物質としてLiCo_{1-x}Sn_xO₂又はLiCo_{1-x}Mg_xO₂を用いた場合に比べてガス発生量が減少していることが認められた。但し、いずれの場合にも、Xの値が大きくなると、ガス発生量が多くなることも確認した。

【0033】上記の結果より、従来の正極活物質を用いた電池ではガス発生量が多いため、僅かな電池内圧の上昇によって変形するアルミラミネート外装体等を用いた場合には、電池形状が大きく変形してアルミラミネート外装体等が破裂する等の問題を生じることがあるのに対して、本発明の正極活物質を用いた電池ではガス発生量が少ないので、僅かな電池内圧の上昇によって変形するアルミラミネート外装体等を用いた場合であっても電池形状が大きく変形せず、アルミラミネート外装体等が破裂する等の問題を生じることがない。

【0034】(実験2) 本発明電池A 1(正極活物質: LiCo_{0.99}Zr_{0.01}O₂)と比較電池X 1(正極活物質: LiCoO₂)とにおいて、下記の条件で充放電を行い、常温(25°C)及び低温(0°C及び-10°C)での放電容量と平均電池電圧との関係を調べたので、その結果を図5(本発明電池A 1)及び図6(比較電池X 1)に示す。

【0035】充電条件: 定電流、定電圧充電であり、具体的には、500mA(1C)の電流で電池電圧が4.1Vになった後、電流値が25mAに低下した時点で充電を終了する。

放電条件：定電流放電であり、具体的には、500mA (1C) の電流で電池電圧が3.1Vになった時点で放電を終了する。

【0036】比較電池X1では、図6から明らかなように、常温の場合に比べて低温での放電容量と平均電池電圧とが著しく低下していることが認められる。これに対して、本発明電池A1では、図5から明らかなように、常温の場合に比べて低温での放電容量と平均電池電圧とが低下が抑制されていることが認められ、イオン電池と同等の特性が得られることが分かる。このことから、本発明電池A1は比較電池X1に比べて低温特性が向上していることが分かる。

【0037】これは、正極活物質として LiCoO_2 を用いたゲル状ポリマー電解質電池では、常温状態と比べて低温状態における電極とポリマー電解質との界面抵抗が大きくなるのに対して、正極活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ を用いたゲル状ポリマー電解質電池では、常温状態と比べて低温状態における電極とポリマー電解質との界面抵抗の増大が抑制されるということに起因するものと考えられる。また、比較電池X1では、図6から明らかなように、常温での放電容量が小さく且つ平均電池電圧が低くなっているのに対して、本発明電池A1では、図5から明らかなように、常温での放電容量が大きく且つ平均電池電圧が高くなっていることが認められる。

【0038】上記の結果より、従来の正極活物質を用いた電池では常温及び低温での放電特性が低下するのに対して、本発明の正極活物質を用いた電池では常温及び低温での放電特性が向上することが分かる。

【0039】(実験3) $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Z_r 量(Xの値)を変化させて($X=0, X=0.00001, X=0.00001, X=0.001, X=0.01, X=0.02, X=0.03, X=0.05, X=0.1$)、 Z_r 量(Xの値)と0℃における放電容量との関係を調べたので、その結果を図7及び図8(図7における0.1~0.000001の範囲を対数目盛りで表した図である)に示す。また、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Z_r 量(Xの値)を変化させて、 Z_r 量(Xの値)と0℃における平均放電電圧との関係を調べたので、その結果を図9及び図10(図9における0.1~0.000001の範囲を対数目盛りで表した図である)に示す。

【0040】更に、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Z_r 量(Xの値)を変化させて、 Z_r 量(Xの値)と-10℃における放電容量との関係を調べたので、その結果

を図11及び図12(図11における0.1~0.00001の範囲を対数目盛りで表した図である)に示す。また、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Z_r 量(Xの値)を変化させて、 Z_r 量(Xの値)と-10℃における平均放電電圧との関係を調べたので、その結果を図13及び図14(図13における0.1~0.000001の範囲を対数目盛りで表した図である)に示す。

【0041】図7~図14から明らかなように、 Z_r 量(Xの値)が大きくなる程、低温での放電容量が大きくなり、且つ低温での平均放電電圧も高くなっていることが認められ、特に Z_r 量(Xの値)が0.0001になると、低温での放電容量の増大と平均放電電圧の向上とが顕著であることが認められる。したがって、低温での放電容量の増大と平均放電電圧の向上とを図るには、正極活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ を用いるのが望ましく、特に Z_r 量(Xの値)が0.0001以上に規制するのが望ましいことが分かる。

【0042】(実験4) $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Z_r 量(Xの値)を変化させて、 Z_r 量(Xの値)と正極活物質単位重量当たりの放電容量との関係を調べたので、その結果を図15及び図16(図15における0.1~0.000001の範囲を対数目盛りで表した図である)に示す。尚、本実験4においては、負極及び参照極として金属リチウム箔を用い、電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で5:5の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が1M(モル/リットル)の割合で溶解された電解液を用いた。

【0043】図15及び図16から明らかなように、 Z_r 量(Xの値)が大きくなるにしたがって、正極活物質単位重量当たりの放電容量が低下していることが認められ、特に Z_r 量(Xの値)が0.05を超えると正極活物質単位重量当たりの放電容量が著しく低下していることが認められる。したがって、正極活物質単位重量当たりの容量の低下を抑制するという観点からは、 Z_r 量(Xの値)は $0 < X \leq 0.05$ の範囲に規制するのが望ましいことが分かる。

【0044】(実験5)電解液と電解質塩とを変える他は前記本発明電池A1と同様の電池を種々作製し、これら電池を80℃で96時間保存した後のガス発生量を調べたので、その結果を表2に示す。尚、いずれの電解質塩を用いる場合にも、溶解度は1M(モル)/リットルである。

【0045】

【表2】

正極活物質の種類	電解液の種類	電解質塩の種類	ガス発生量 (ml)
$\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	E C / D E C	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	2. 2
"	"	LiPF_6	3. 1
"	"	LiBF_4	3. 3
"	"	LiClO_4	4. 1
"	E C / D M C	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	2. 5
"	"	LiPF_6	3. 8
"	"	LiBF_4	3. 9
"	"	LiClO_4	4. 9
"	E C / E M C	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	2. 4
"	"	LiPF_6	3. 7
"	"	LiBF_4	3. 7
"	"	LiClO_4	4. 6

【0046】表2から明らかなように、いずれの電解液を用いた場合であっても、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で表されるイミド塩を用いると、電解質塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 を用いたときと比べて、ガス発生量が格段に少なくなっていることが認められる。したがって、ガス発生量の減少を図るには、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で表されるイミド塩を用いるのが好ましい。

【0047】尚、表2には示さないが、正極活物質である $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ において、Xを0.0001、0.001、0.1とした場合について、上記と同様の実験を行ったところ、Xの値の如何に係わらず、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で表されるイミド塩を用いると、電解質塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 を用いたときと比べて、ガス発生量が格段に少なくなっていることが認められた。但し、いずれの場合にも、Xの値が大きくなると、ガス発生量が多くなることも確認した。

【0048】(実験1～実験5のまとめ) 上記実験1～実験5より、ガス発生量の低減を図りつつ、低温特性を向上させるためには、正極活物質として $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ を用いるのが好ましく、特に、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)を $0.0001 \leq X \leq 0.05$ に規制するのが望ましい。更に、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ で表されるイミド塩を用いるのが望ましい。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池を高温で保存した場合等であっても電池内部でガスが発生するのを抑制しつつ、常温及び低温での放電特性の向上を図ることができるといった優れた効果を奏す

20 る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池の正面図である。

【図2】図2は図1のA-A線矢視断面図である。

【図3】図3は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図である。

【図4】図4は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池に用いる発電要素の斜視図である。

【図5】本発明電池A1における放電容量と平均電池電圧との関係を示すグラフである。

【図6】比較電池X1における放電容量と平均電池電圧との関係を示すグラフである。

【図7】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と0℃における放電容量との関係を示すグラフである。

【図8】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と0℃における放電容量との関係を示すグラフである。

【図9】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と0℃における平均放電電圧との関係を示すグラフである。

【図10】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と0℃における平均放電電圧との関係を示すグラフである。

【図11】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と-10℃における放電容量との関係を示すグラフである。

【図12】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ におけるZr量(Xの値)と-10℃における放電容量との関係を示すグラフである。

50

13

【図13】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Zr 量(X の値)と-10℃における平均放電電圧との関係を示すグラフである。

【図14】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Zr 量(X の値)と-10℃における平均放電電圧との関係を示すグラフである。

【図15】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Zr 量(X の値)と正極活物質単位重量当たりの放電容量との関係を示すグラフである。

【図16】 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ における Zr 量(X

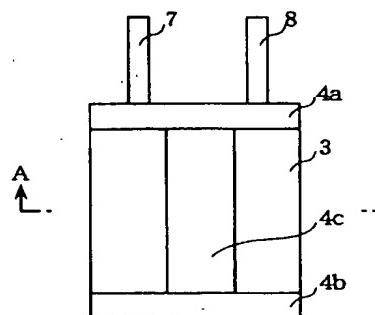
14

の値)と正極活物質単位重量当たりの放電容量との関係を示すグラフである。

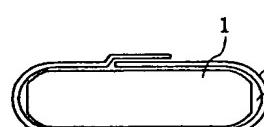
【符号の説明】

- 1 : 発電要素
- 2 : 収納空間
- 3 : ラミネート外装体
- 5 : 正極
- 6 : 負極
- 7 : 正極タブ
- 8 : 負極タブ

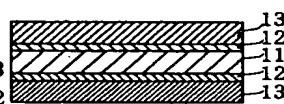
【図1】



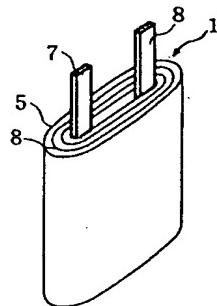
【図2】



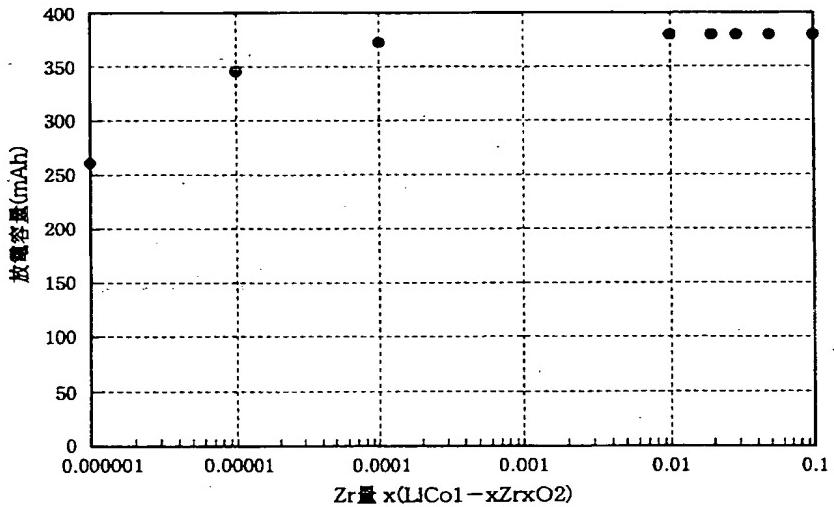
【図3】



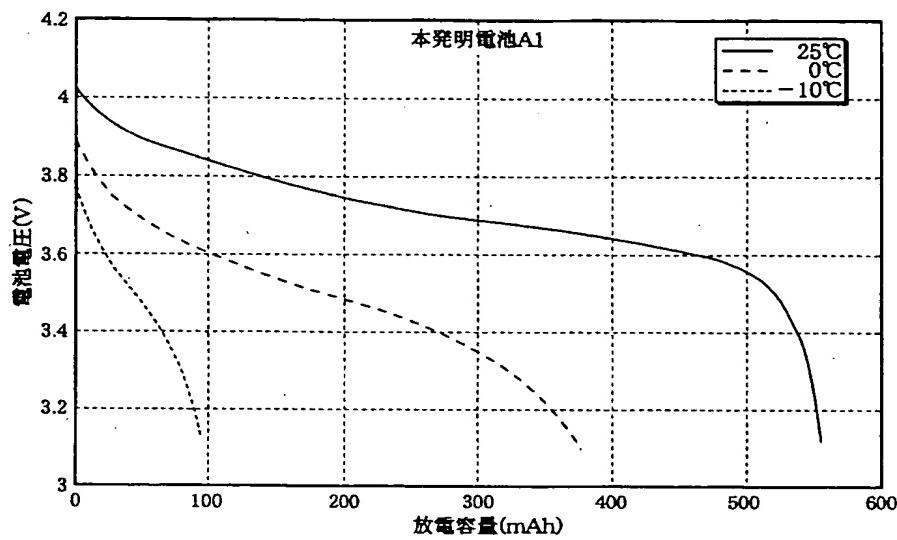
【図4】



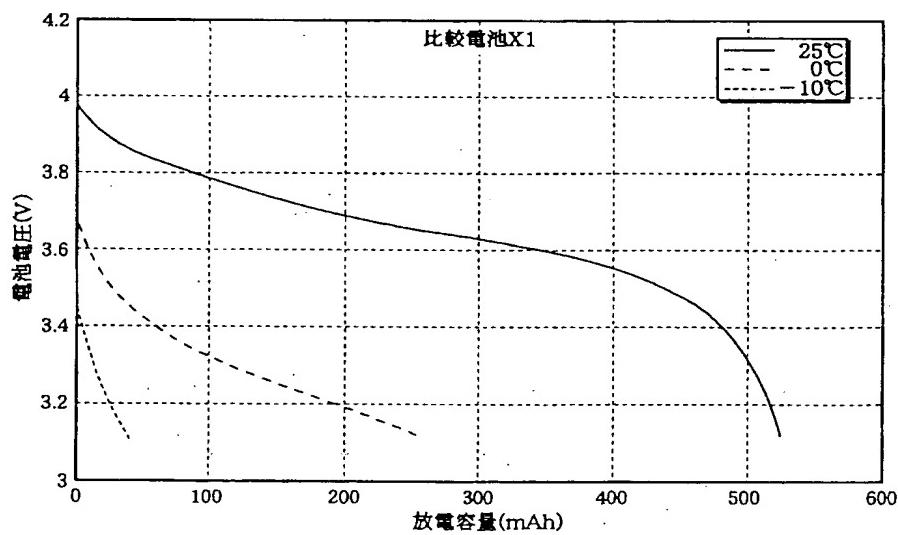
【図8】



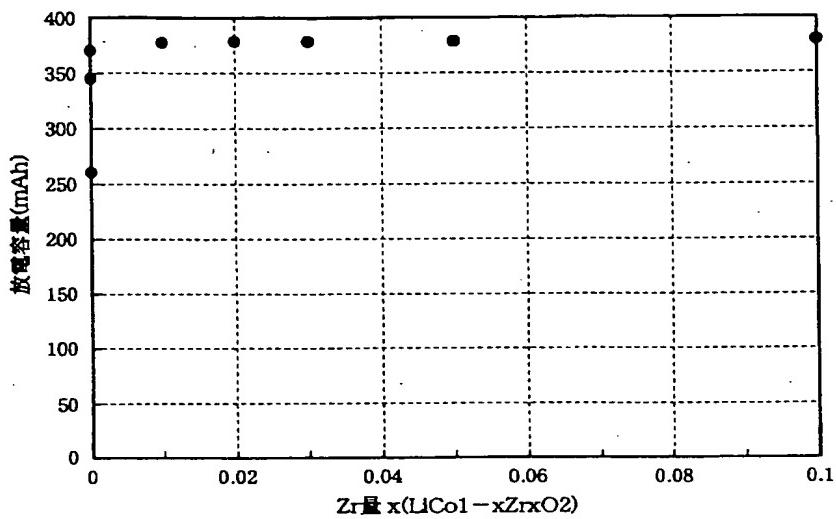
【図5】



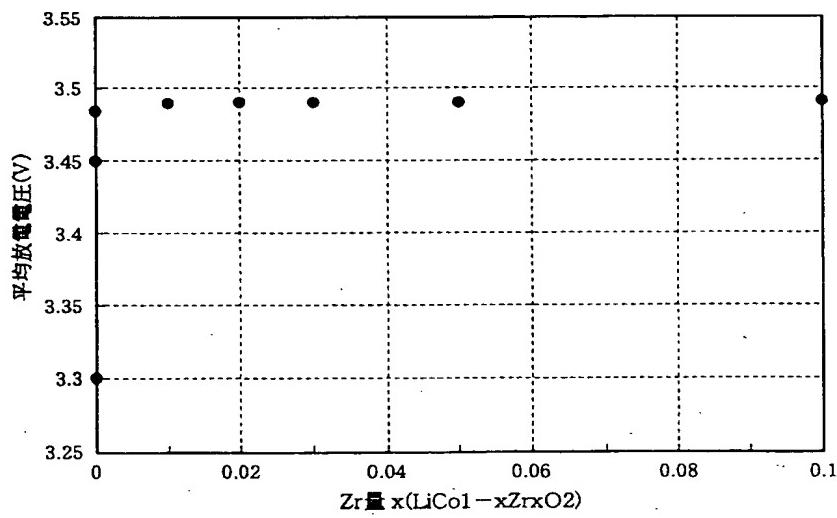
【図6】



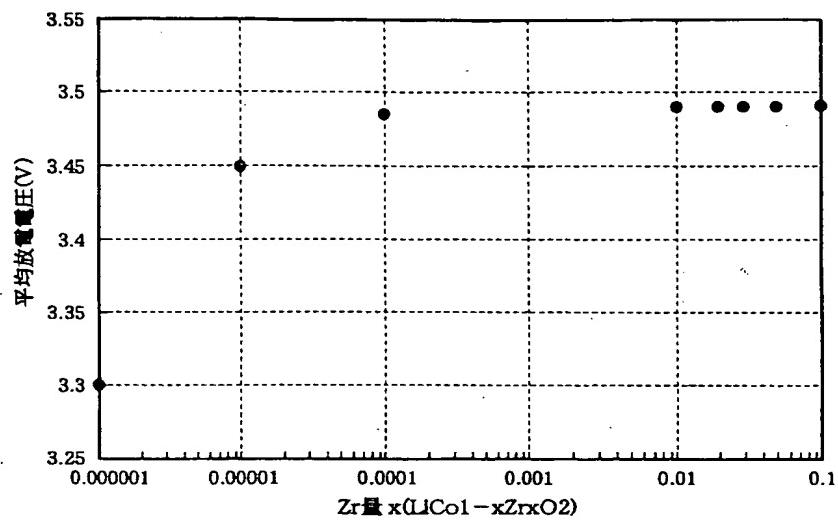
【図7】



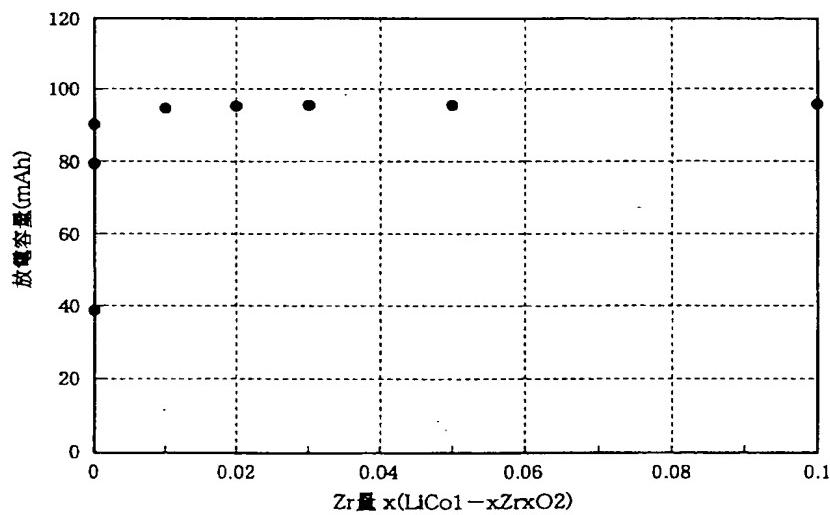
【図9】



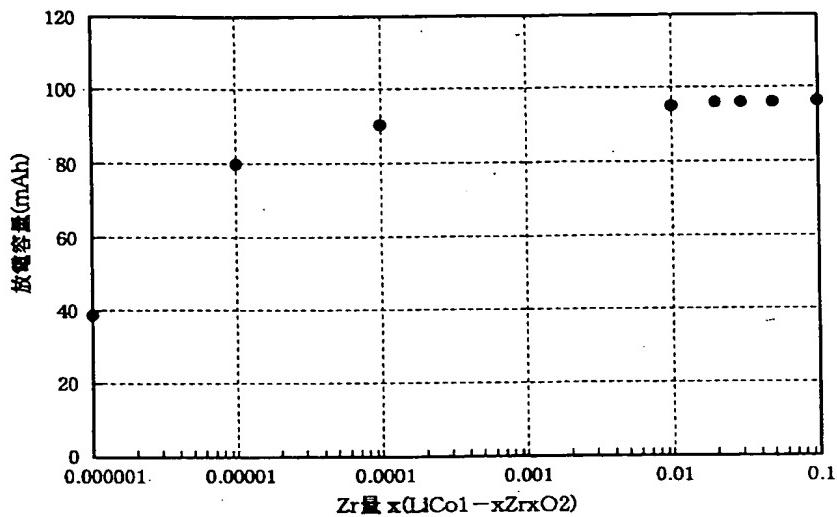
【図10】



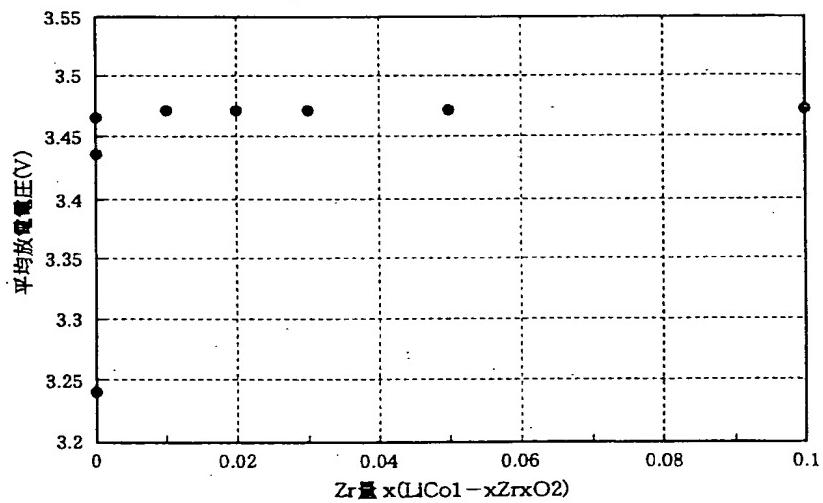
【図11】



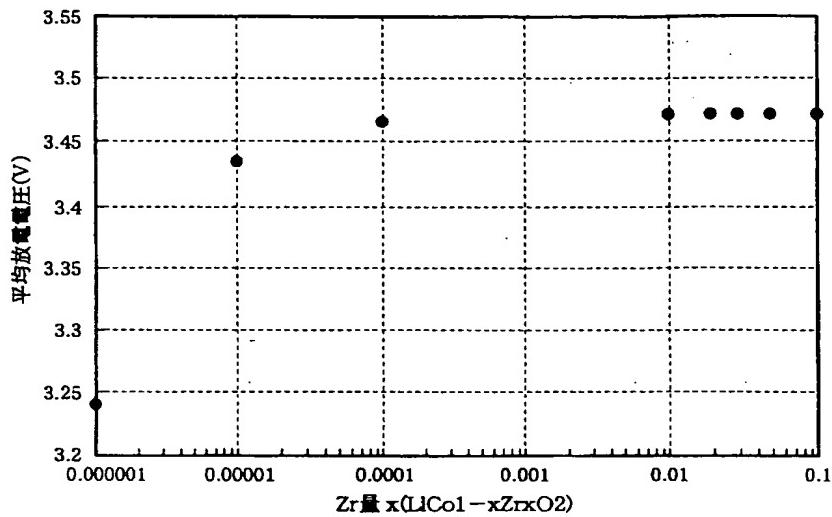
【図12】



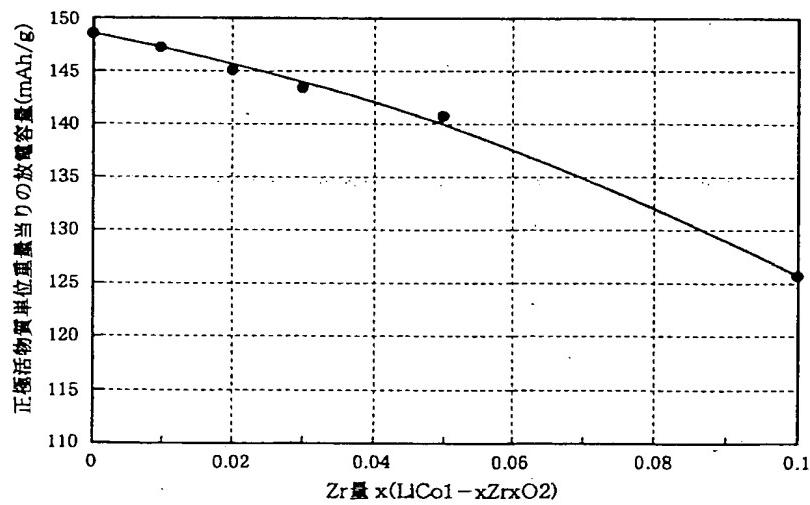
【図13】



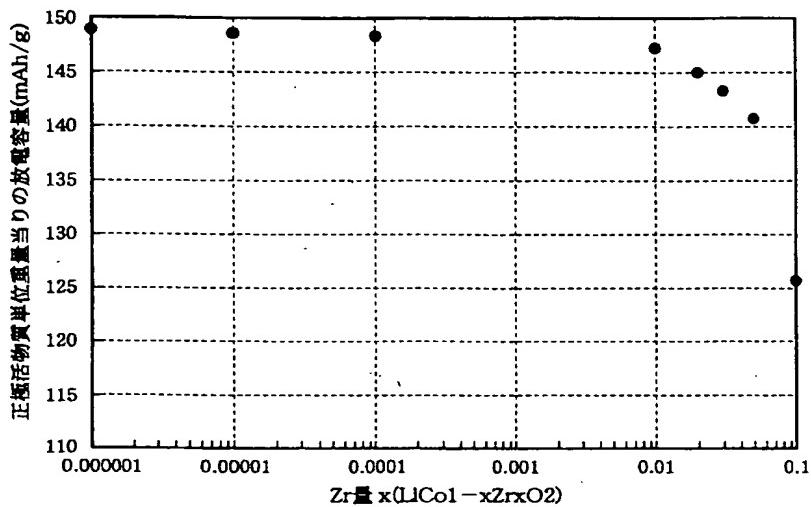
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H 01 M 6/18
6/22

識別記号

F I
H 01 M 6/18
6/22

テ-マ-ト (参考)
E
C

(72) 発明者 中根 育朗
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 福岡 悟
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム (参考)
5H003 AA04 AA07 BB05 BD00
5H011 AA17 CC02 CC06 CC10 DD13
FF02 GG09
5H014 AA02 AA06 EE10 HH00
5H024 AA01 CC04 DD01 FF23 FF36
5H029 AK03 AM00 AM07 AM16 BJ04
DJ02 HJ02